

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-201003

(43)Date of publication of application : 19.08.1988

(51)Int.Cl.

C01B 13/36

C01G 25/00

(21)Application number : 62-029784

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.1987

(72)Inventor : NAGASAWA SEISHI

(54) PLATE SHAPED-COMPOUND OXIDE, FINE CRYSTALLINE PARTICLE OF SOLID SOLUTION THEREOF, AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To produce the title plate-shaped compound oxide and fine particles having fine and uniform particle size by mixing a coprecipitate produced from solns. of compds. of each compositional elements and a precipitating agent with a soln. of a water-soluble flux material, then separating deposit from the mixture.

CONSTITUTION: A coprecipitate is formed by mixing a soln. of compds. of each compositional element constituting a compound oxide and its solid soln. with a precipitating agent. A liquid mixture of the obtd. precipitate with a soln. of a water-soluble flux material is dried. Then, the mixture is heated at above the m.p. of the flux material, and deposited crystal particles of the solid soln. of the oxide are removed after separating from the flux material. Suitable compds. of each compositional element to be used for the production of the compound oxide and crystal particles of its solid soln. are zirconium oxychloride, yttrium chloride, aluminium trichloride, etc., and suitable precipitating agents to be used for the coprecipitation of these compds. are lithium hydroxide, sodium hydroxide, ammonium carbonate, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-201003

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月19日

C 01 B 13/36
C 01 G 25/00

7508-4G
7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 板状複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子並びにその製造方法

⑯ 特 願 昭62-29784

⑰ 出 願 昭62(1987)2月13日

⑱ 発 明 者 長 沢 晴 司 東京都台東区上野1丁目2番12号 太陽誘電株式会社内
⑲ 出 願 人 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野1丁目2番12号
⑳ 代 理 人 弁理士 北村 欣一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

板状複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子
並びにその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 板状複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子。
2. 複合酸化物及びその固溶体を構成する各成分元素の化合物の溶液と沈澱剤とを混合して共沈させ、得られた沈澱物と水溶性フラックス剤溶液とを混合した混合液を乾燥し、得られた混合物をフラックス剤の融点以上で加熱し、析出した酸化物固溶体結晶粒子をフラックス剤から分離、除去することを特徴とする板状複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、微細で均一な粒径を有する板状の形状を有する複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子並びにその製造方法に関する。

(従来の技術)

複合酸化物及びその固溶体粉末は例えば加工用工具及び軸受等の構造材料の原料として、或いは例えばフェライト、誘電体、圧電体等の機能性材料の原料として用いられており、特にこれら材料の特性の向上を計るために複合酸化物及びその固溶体粉末の粒径を微細にしようとする方法が行われている。例えば複合酸化物及びその固溶体を構成する各成分元素の酸化物の混合および加熱処理を繰り返し行った後、粉碎機によって微粉砕する固相法、複合酸化物及びその固溶体を構成する各成分元素の酸化物を水等の溶剤に溶解させた溶液と沈澱剤とを混合して共沈させ得られた沈澱物を乾燥して微粉末を得る液相法が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、前記従来の固相法は、複合酸化物及びその固溶体の生成を各成分元素の酸化物の混合および加熱処理の繰り返しによって行うので、製造効率が極めて悪く、また粉碎機によって微粉砕するので、均一で微細な粒子に

粉砕することが極めて困難であるという問題がある。また液相法の場合は、得られた沈澱物は非晶質に生成され易いので結晶化させるために加熱処理を必要とするが加熱処理中に粉末が凝集したり、或いは粒成長を生じたりする等の不都合を有する。

本発明は、凝集することなく他の原料と均一に混合出来、構造材料或いは機能性材料として用いたとき材料の特性を向上させることが出来る均一な結晶構造である板状複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子並びにその製造方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、前記目的を達成する板状複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子の製造方法について鋭意検討の結果、複合酸化物及びその固溶体を構成する各成分元素の化合物の溶液と沈澱剤との混合によって得られた沈澱物と、フラックス剤水溶液とを混合し、乾燥後混合物を加熱処理を施すことによって板状の形状を有する複

合酸化物及びその固溶体微粒子が得られるという知見を得た。

本発明はかかる知見に基づきなされたものであって、第1発明は複合酸化物及びその固溶体としての板状複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子である。

第2発明は第1発明の板状複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子の製造方法として、複合酸化物及びその固溶体を構成する各成分元素の化合物の溶液と沈澱剤とを混合して共沈させ、得られた沈澱物と水溶性フラックス剤溶液とを混合した混合液を乾燥し、得られた混合物をフラックス剤の融点以上で加熱し、析出した複合酸化物及びその固溶体結晶粒子をフラックス剤から分離、除去することとを特徴とする。

本発明の複合酸化物及びその固溶体結晶粒子の製造に用いる各成分元素の化合物は、オキシ塩化フルコニウム、塩化イットリウム、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、五塩化ニオブ、五塩化タンタル、塩化亜鉛等任意であり、これ

ら化合物の共沈に用いる沈澱剤は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、炭酸アンモニウム等が任意である。また複合酸化物及びその固溶体を構成する各成分元素の化合物の溶液と沈澱剤とを混合して共沈させ、沈澱物を生成させる方法としては特に限定がなく、いわゆる液相法の中で従来から行われている共沈法或いはアルコキシド法のいずれの方法であってもよい。また共沈して生成された沈澱物は非晶性、結晶性のいずれの状態であってもよい。特に高純度で均一な板状の結晶微粒子を得たい場合には、共沈して生成される沈澱粒子の一次粒子径を出来る限り小径に生成するようにすればよい。複合酸化物及びその固溶体を構成する各成分元素の化合物の溶液と沈澱剤とを混合して共沈させ沈澱物を生成させる際沈澱物の生成と共に塩が生成されるので、この生成塩を本発明の製造方法で用いる水溶性フラックス剤として利用すれば結晶微粒子の製造過程で生成塩の分離、除去工程が不要となって

能率よく製造出来る。また水溶性フラックス剤としては特に限定はなく、得られる複合酸化物及びその固溶体との反応性が極めて低くかつ不活性であって、少なくとも温度1000℃以下で溶解する低融点であり、融点以上の処理温度のときの蒸気圧が1 mm Hg以下の低圧である等を考慮することが好ましく、例えば塩化リチウム、塩化ナトリウム等の塩化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム等の硫酸塩を用いる。沈澱物と水溶性フラックス剤水溶液とを混合した混合液を乾燥する方法としてはスプレードライヤ法等のいずれの方法でもよく、特に高純度で均一な板状複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子を得たい場合にはフラックス剤が沈澱物の一次粒子を均一に被覆するような乾燥手段を用いるとよい。沈澱物とフラックス剤との混合物の加熱処理温度をフラックス剤の融点以上とするのは、沈澱物をフラックス剤に十分溶解せしめるためである。そして加熱処理温度は高いほど高結晶性でかつ粒径の大きな酸化物固溶体結晶粒子が析出

されるので、加熱処理温度を十分に低く押えれば粒径が $0.1\mu m$ 以下の板状複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子を得ることができる。また昇温速度は特に限定はないが、降温速度は該速度を遅くすれば析出酸化物固溶体結晶粒子の径は大きくなり、逆に該速度を早くすれば該析出粒子の径は小さくなるので、得られた板状酸化物固溶体結晶粒子の用途に対応させて適宜調整する。

(実施例)

次に本発明の板状複合酸化物及び固溶体結晶微粒子の製造方法の具体的な実施例を比較例と共に、説明する。

実施例 1

オキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 第一稀元素精製、純度99.0%) 0.1mol と、オキシ塩化ジルコニウム中の酸化ジルコニウム (ZrO_2) 1.0mol に対して酸化イットリウム (Y_2O_3) 換算で 1.0mol、2.0mol、3.0mol、4.0mol、5.0mol % の塩化イットリウム (YCl_3 、信越化

学精製、純度99.9%) とに純水 200ml を加えて夫々の水溶液を調整した。次に各水溶液に試薬特級の水酸化リチウム水溶液 ($LiOH \cdot H_2O$ 、関東化学精製、純度95.0% 0.2mol) 1000ml を加えて共沈させて夫々の沈殿物を得た。尚この時の pH 値を測定した所 9.0 であった。更に各沈殿物に試薬特級の塩化リチウム ($LiCl$ 、関東化学精製、純度99.0%) を 0.2mol を加え溶解させ十分に攪拌混合した後スプレードライヤー法によって乾燥して夫々の粉末状混合物を得た。次に各乾燥混合粉末 5g を夫々別個のアルミナルツボに入れ電気炉にて温度 800℃ で 1 時間加熱処理を施した後常温まで冷却した。尚この加熱処理前後における昇温速度及び降温速度を夫々 300℃ / 時間とした。続いて常温まで冷却された各熱処理物に純水を添加してフラックス剤 ($LiCl$) のみを溶出せしめ、これを遠心分離機にて析出酸化物固溶体結晶粒子を分離した。

更に分離された酸化物固溶体結晶粒子を純水にて数回繰り返し洗浄し結晶粒子表面に残留せ

るフラックス剤を除去した。次に洗浄された結晶粒子を温度 100℃ で 3 時間乾燥した。

得られた結晶粒子を X 線回折法により分析した結果酸化ジルコニウムと酸化イットリウムとから成る固溶体 (ZrY_2O_5) の結晶微粒子であることが確認された。また X 線回折法の回折図形において、単斜晶型ジルコニア (酸化ジルコニウム粒子中の酸化イットリウム含有量が少ない組合の結晶構造を示す) の回折面 (11 $\bar{1}$) の回折ピーク強度と、正方晶若しくは立方晶型ジルコニア (酸化ジルコニウム粒子中の酸化イットリウム含有量が多い場合の結晶構造を示す) の回折面 (111) の回折ピーク強度とを比較して酸化ジルコニウムに対する酸化イットリウムの添加量の夫々について正方晶型の含有率を調べた。その結果を第 1 図に示す。

またこの結晶粒子を透過型電子顕微鏡 (倍率 50,000 倍) で観察した所第 2 図示のように粒径が $0.1 \sim 0.2\mu m$ の均一な板状結晶微粒子が得られたことが確認された。

比較例

酸化ジルコニウム (ZrO_2 、第一稀元素精製、純度99.9%) 0.1mol と、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 1.0mol に対して 1.0mol %、2.0mol %、3.0mol %、4.0mol %、5.0mol % の酸化イットリウム (Y_2O_3 、信越化学精製、純度99.9%) と、試薬特級の塩化リチウム ($LiCl$ 、関東化学精製、純度99.0%) 0.3mol とを水を媒体としてボールミルにて混合した後、混合物を温度 120℃ で 24 時間乾燥した。そして得られた各乾燥混合物粉末の加熱処理以降の処理を実施例 1 と同様の処理を行って酸化ジルコニウムと酸化イットリウムとから成る固溶体の結晶粒子を得た。

得られた結晶粒子の X 線回折を行い、その回折図形に基づいて実施例 1 と同様の酸化ジルコニウムに対する酸化イットリウムの含有率を調べた。その結果を第 1 図に示す。

この結晶粒子を透過型電子顕微鏡で観察した所粒径は $0.3\mu m$ 前後であった。

第1図の如く実施例1は比較例に比して酸化ジルコニウムに対する酸化イットリウムの添加量が少量であっても両酸化物が溶け合つて均一な結晶構造の固溶体を形成することが出来ることが確認された。

従つて本発明品の酸化物固溶体は高純度の結晶から成る微粒子であり、個々の粒子は凝集することなく分離、独立しているの、加工用工具及び軸受等の構造材料の原料、或いはフェライト、誘導体、圧電体等の機能性材料の原料に用いたときは他の原料と容易に分散出来て混合された材料が得られ、かつ機械強度等のような特性を高めることが出来る。また粒子の形状が板状のため粒子配向が可能になり、特性に軸異方性がある圧電体のような材料には、著しく圧電特性の改善を図れる。

実施例2

実施例1と同様の材料を用い、加熱処理条件を温度700℃で1時間加熱とし、また加熱処理前後における昇温速度を300℃/時間とし、降

炉にて温度700℃で1時間加熱処理を施した後常温まで冷却した。尚この加熱処理前後における昇温速度及び降温速度を夫々300℃/時間とした。続いて常温まで冷却された熱処理物に純水を添加してフラックス剤(LiCl)のみを溶出せしめ、これを遠心分離機にて析出酸化物固溶体結晶粒子を分離し、該粒子を純水にて数回繰り返し洗浄し、結晶粒子表面に残留せるフラックス剤を除去した。そして洗浄された結晶粒子を温度100℃で3時間乾燥した。得られた結晶粒子をX線回折法により分析した結果酸化ジルコニウムと酸化チタンとから成る固溶体($ZrTiO_4$)の結晶微粒子であることが確認された。また結晶微粒子を透過型電子顕微鏡(倍率100,000倍)で観察した所第4図示のように粒径は200~300Åで均一であった。

(発明の効果)

このように本発明によるときは、第1発明は、板状の複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子である。従つて構造材料或いは機能性材料の原料

温速度を700℃/時間とした以外は実施例1と同様の処理を行つて、酸化ジルコニウム・酸化イットリウム固溶体の板状結晶微粒子を得た。

得られた結晶微粒子を透過型電子顕微鏡(倍率100,000倍)で観察した所第3図示のように粒径は100~200Åで均一であった。

実施例3

オキシ塩化ジルコニウム($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、第一稀元素精製、純度99.0%) 0.1molと、四塩化チタン($TiCl_4$ 、大阪チタン精製、純度99.9%)

0.1molと純水200mlを加えて水溶液を調整した。本水溶液に試薬特級の水酸化リチウム水溶液($LiOH \cdot H_2O$ 、関東化学精製、純度99.0%、

0.6mol)1000mlを加えて共沈させて沈殿物を初めた。尚この時のpH値を測定した所7.0であった。本沈殿物に試薬特級の塩化リチウム($LiCl$ 、関東化学精製、純度99.0%) 0.4molを加え溶解させ充分に攪拌混合した後、スプレードライヤー法によって乾燥して粉末状混合物を得た。次に本乾燥混合粉末をアルミナルツボに入れ電気

として用いたときは凝集することなく他の原料と均一に分散混合出来、かつ粒子が均一な結晶構造のため材料が有する特性値を向上させる等の効果を有する。

また第2発明の板状複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子の製造方法は、酸化物固溶体を構成する各成分元素の化合物の溶液と沈殿剤とを混合して共沈させ、得られた沈殿物と水溶性フラックス剤溶液とを混合した混合液を乾燥し、得られた混合物をフラックス剤の融点以上で加熱し、析出した酸化物固溶体結晶粒子をフラックス剤から分離、除去するようにしたので、従来法では得られなかった均一な結晶構造であつて、かつ板状の複合酸化物及びその固溶体結晶微粒子を高純度にかつ極めて簡単に製造することが出来る等の効果を有する。

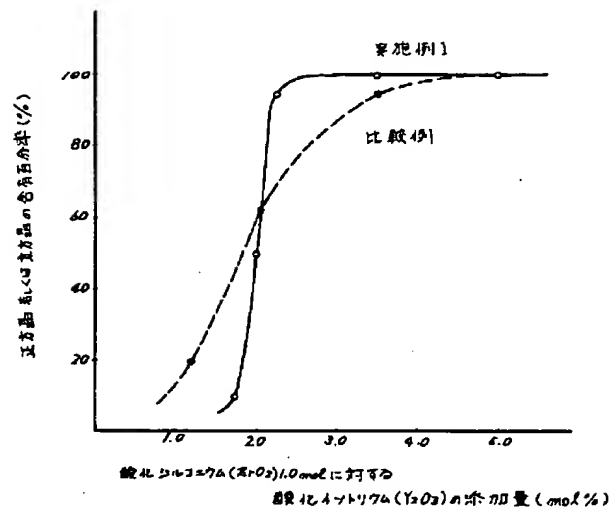
4. 図面の簡単な説明

第1図は酸化ジルコニウムに対する酸化イットリウムの添加量と正方晶若しくは立方晶の含有率との関係を示す図、第2図は本発明の製造

方法の一実施例によって得られた板状酸化物固
溶体結晶微粒子の透過型電子顕微鏡写真、第3
図および第4図は本発明の製造方法の他の実施
によって得られた板状酸化物固溶体結晶微粒子
の透過型電子顕微鏡写真である。

特許出願人 太陽誘電株式会社
代理人 北村 欣
外2名

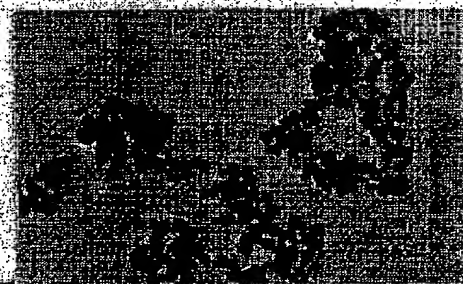
第1図



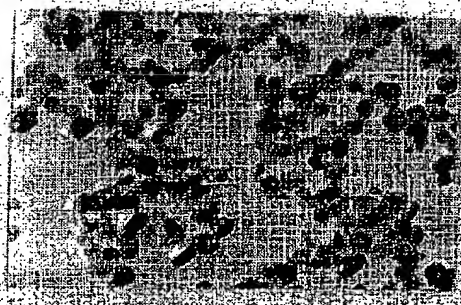
第2図



第3図



第4図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.